



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-198564

出 願 人

Applicant(s):

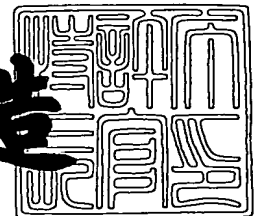
大日本印刷株式会社

RECEIVED
SEP 20 2001
TC 1700

2001年 6月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3059636

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN0M601U

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09F 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 利根 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 大滝 浩幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 植田 健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095120

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100088041

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 菰澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014926

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 1 9 8 5 6 4

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004649

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホログラム転写箔

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に転写層として、表面保護層、バリア層、ホログラム層、ヒートシール層が順次積層され、該ヒートシール層側から被着体に貼着された際に前記基材と表面保護層間の剥離力を他層間の剥離力に比して小とすることを特徴とするホログラム転写箔。

【請求項 2】 ホログラム層が、体積型ホログラム層であることを特徴とする請求項 1 記載のホログラム転写箔。

【請求項 3】 ホログラム層が、表面レリーフ型ホログラム層であることを特徴とする請求項 1 記載のホログラム転写箔。

【請求項 4】 バリヤ層が、ヒートシール性の水性接着剤層であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 つ記載のホログラム転写箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホログラムを任意の被着体に貼着可能とするホログラム転写箔に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホログラムは、情報をホログラム層表面、またはホログラム層の厚み方向に記録でき、また、立体的な画像の記録・再生が可能な手段である。ホログラムの製造方法自体は知られているが、製造に際しては光学機器を使用した精密な作業を要するため、ホログラムの模倣は困難であり、身分証明書、銀行カード等の模倣防止に利用されている。さらに、ホログラムは、光の干渉色で表現されるため、他の画像形成手段では得られにくい外観を有している。

【0003】

ホログラムの持つ上記の特性を利用する意味で、フィルム状のホログラムに接着剤を適用して粘着ラベルの形にしたホログラム粘着ラベルを利用して種々の被

着体にホログラムを貼ることが行なわれている。このような粘着ラベルは、一般に、剥離シート／粘着層／ホログラム層／表面保護層／基材からなる積層構成とされ、ホログラム記録の保護を目的とした表面保護層が積層されている。このような表面保護層には、通常、ハードコート性、印字性、スリップ性等を付与するために各種添加剤が添加されているが、ホログラム層上にこのような表面保護層を直接設けると、転写箔にあっても、また、被着体に貼着後にあっても表面保護層中の溶剤や界面活性剤等の低分子量成分がホログラム層へ移行したり、また、ホログラム層中のモノマー、溶剤等の低分子量成分が移行したりしてホログラム画像の乱れが生じるという問題がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ホログラム画像等の乱れが生じることがなく、特にホログラムが表面レリーフ型である場合には基材との剥離性に優れるホログラム転写箔の提供を課題とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明のホログラム転写箔は、基材上に転写層として、表面保護層、バリア層、ホログラム層、ヒートシール層が順次積層され、該ヒートシール層側から被着体に貼着された際に前記基材と表面保護層間の剥離力を他層間の剥離力に比して小とすることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

上記のホログラム層が、体積型ホログラム層であることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

上記のホログラム層が、表面レリーフ型ホログラム層であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

上記のバリア層がヒートシール性の水性接着剤層であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

図 1 は本発明のホログラム転写箔の一例の断面を示す図で、図中 1 はホログラム転写箔、2 はホログラム層、3 はヒートシール層、4 はバリア層、5 は表面保護層、6 は基材、7 は剥離性シートである。また、ホログラム層 2 が表面レリーフ型ホログラム層である場合には、ホログラム層 2 とヒートシール層 3 の間に、反射層を設けることもできる。

【0010】

本発明のホログラム転写箔を構成する基材及び各層を形成する材料について説明する。基材 6 としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロハンフィルム、アセテートフィルム、ナイロンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム、ポリメチルメタクリレート（PMMA）フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）フィルム等が例示され、厚みとしては、通常、5～200 μ m 程度、好ましくは 10～50 μ m であり、ホログラム転写箔から転写層を被着体上に転写した後、剥離されるもので、透明性でも不透明性でもよく、枚葉状でも、キャリアテープ状でもよい。

【0011】

ホログラム層 2 は、表面レリーフ型ホログラム、体積型ホログラムでもよい。ホログラム層 2 が体積型ホログラム層の場合について説明する。体積ホログラムは、基材 6 に代表されるような仮基材上に体積型ホログラム形成材料を塗布し、ホログラム形成層とした後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈折率変調の形で該層内に記録されることで形成され、また、複製に際しても、体積ホログラム原版をホログラム形成層に密着させて露光現像することにより容易に作製できる。

【0012】

体積型ホログラム層形成材料としては、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料がいずれも使用

可能である。特に、乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料であるマトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素とからなるものが好ましい。

【0013】

光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及びそれらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物等が挙げられる。

【0014】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては上記の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0015】

又、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレ-

ト、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ
 (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオ
 リゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリ
 レート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノ
 キシ) エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリ
 レート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリル
 オキシエチル) エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、
 2-(1-ナフチルオキシ) エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレ
 ート、o-ビフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0016】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート
 、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタク
 リレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタン
 トリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジ
 オールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリ
 トールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエ
 リスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート
 、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレ
 ート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビスー[p-(3-メタクリルオキ
 シー2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] ジメチルメタン、ビスー[p-(ア
 クリルオキシエトキシフェニル) ジメチルメタン、2, 2-ビス(4-メタクリ
 ロイルオキシフェニル) プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等が挙げられる
 。

【0017】

イタコン酸エステルとしてはエチレングリコールジイタコネート、プロピレン
 グリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-
 ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペ
 ンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げ
 られる。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テ

トラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

【0018】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2, 4, 6-トリブromoフェニル、ジブromoネオペンチルジメタクリレート（新中村化学工業社製NKエステルDBN）、ジブromoプロピルアクリレート（新中村化学工業社製NKエステルA-DBP）、ジブromoプロピルメタクリレート（新中村化学工業社製NKエステルDBP）、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2, 4, 6-トリクロロフェニル、p-クロロスチレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリブromoフェノールアクリレート、テトラブromoフェノールアクリレート等が挙げられる。

【0019】

又、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としてはメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

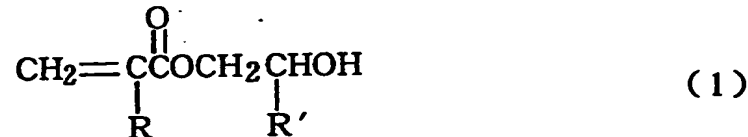
【0020】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された一分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式（1

）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0021】

【化1】



（式中R、R' は水素或いはメチル基を表す。）

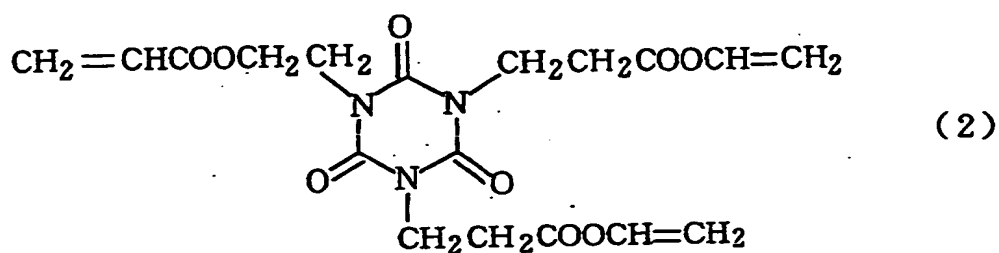
又、特開昭51-37193号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌、第20巻、第7号、300～308頁（1984）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。その他、リンを含むモノマーとしてはモノ（2-アクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（共栄社油脂化学工業社製ライトエステルPA）、モノ（2-メタクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（共栄社油脂化学工業社製ライトエステルPM）が挙げられ、また、エポキシアクリレート系であるリポキシVR-60（昭和高分子社製）、リポキシVR-90（昭和高分子社製）等が挙げられる。また、NKエステルM-230G（新中村化学工業社製）、NKエステル23G（新中村化学工業社製）も挙げられる。

【0022】

更に、下記の構造式（2）、（3）で表されるトリアクリレート類

【0023】

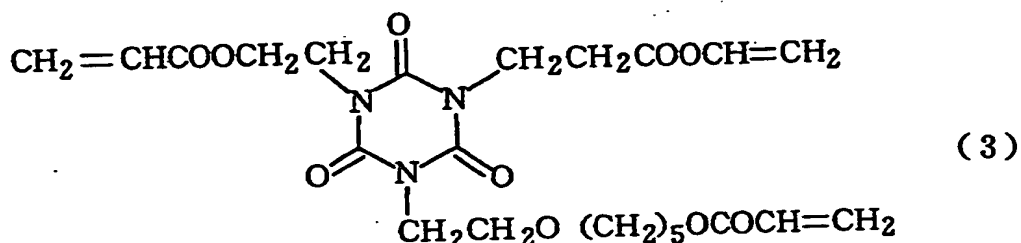
【化 2】



(東亜合成化学工業社アロニックスM-315)

【0024】

【化 3】



(東亜合成化学工業社製アロニックスM-325)

及び、2, 2'-ビス(4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学社製NKエステルA-BPE-4)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学社製NKエステルA-TMMT)等が挙げられる。

【0025】

また、必要に応じて添加される可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ヘプチルノニル(HNP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)、フタル酸ジ-i-オクチル(DCapP)、フタル酸(79アルキル)(D79P)、フタル酸ジ-i-デシル(DIDP)、フタル酸ジトリデシル(DDTP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ブチルベンジル(BDP)、エチルフタリルエチルグリコレート(EP EG)、ブチルフタリルブチルグリコレート(BPBG)等のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸-ジ

ー2ーエチルヘキシル (DOA)、アジピン酸ージ (メチルシクロヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA)、アゼライン酸ージー nーヘキシル (DNHZ)、アゼライン酸ージー 2ーエチルヘキシル (DOZ)、セバシン酸ジブチル (DBS)、セバシン酸ジー 2ーエチルヘキシル (DOS) 等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、クエン酸トリエチル (TEC)、クエン酸トリブチル (TBC)、アセチルクエン酸トリエチル (ATEC)、アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 等のクエン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリフェニル (TPP)、リン酸トリクレジル (YCP)、リン酸トリプロピレングリコール等のリン酸エステル系可塑剤が挙げられる。

【0026】

次に、開始剤系における光重合開始剤としては、1, 3ージ (tーブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'ーテトラキス (tーブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、Nーフェニルグリシン、2, 4, 6ートリス (トリクロロメチル) ー sートリアジン、3ーフェニルー5ーイソオキサゾロン、2ーメルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される、光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

【0027】

増感色素としては、350～600 nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントレン系色素、キサントレン系色素、オキシノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。尚、350 nm以下、または600 nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素であってもよい。

【0028】

マトリックスポリマーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加

水分分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、又はそれらの混合物が用いられる。好ましくはポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリビニルアルコール、又ポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックスポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。

【 0 0 2 9 】

光重合可能な化合物は、マトリックスポリマー 1 0 0 重量部に対して通常 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 重量部の割合で使用される。光重合開始剤は、マトリックスポリマー 1 0 0 重量部に対して通常 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 5 ~ 1 0 重量部の割合で使用される。増感色素は、マトリックスポリマー 1 0 0 重量部に対して通常 0 . 0 1 ~ 1 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量部の割合で使用される。その他、感光性材料成分としては、各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

これらのホログラム記録材料は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロ

ソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固型分15～25重量%の塗布液とされる。ホログラム記録層の乾燥後膜厚としては、通常0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm である。

【0031】

次に、ホログラム層2が表面レリーフ型ホログラム層である場合について説明する。なお、この場合、回折格子である場合も包含するものである。表面レリーフ型ホログラムは、例えば、上記基材6に代表されるような仮基材上に表面レリーフ型ホログラム形成材料を塗布してホログラム形成層とした後、該形成材料表面をレーザー光を用いて作ったマスターホログラムから引続き作製したプレススタンパーに加熱プレスし、微細な凹凸パターンを形成させることで作製される。その材料としては、従来からレリーフ型ホログラム形成層の材料として使用されている熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、電離放射線硬化樹脂等の各種樹脂材料がいずれも使用可能であり、特に限定されない。熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂、エポキシ変性不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる、熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル酸エステル樹脂、アクリルアミド樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独重合体であっても2種以上の構成成分からなる共重合体であっても良い。また、これらの樹脂は単独であるいは2種以上を組合せて使用することができる。これらの樹脂には、各種イソシアネート化合物、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛等の金属石鹸、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等の有機過酸化物、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノン、ナフトキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルスルフィド等の熱あるいは紫外線硬化剤を適宜選択、配合することもできる。

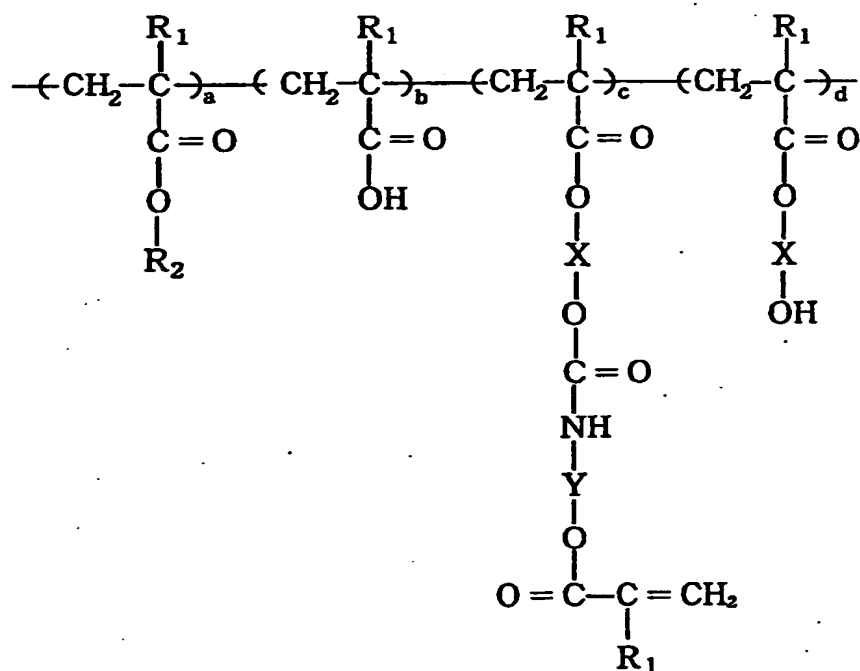
【0032】

また、電離放射線硬化型樹脂としては、例えば、エポキシ変性アクリレート樹脂、ウレタン変性アクリレート樹脂、アクリル変性ポリエステル等が挙げられる

。これらのなかでは特にウレタン変性アクリレート樹脂が好ましく、特に下記の一般式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂が好ましい。

【0033】

【化4】



(式中、5個の R_1 は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表わし、 R_2 は $C_1 \sim C_{16}$ の炭化水素基を表わし、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表わす。(a+b+c+d)を100とした場合に、aは20～90、bは0～50、cは10～80、dは0～20の整数である。)

上記のウレタン変性アクリル系樹脂は、例えば、好ましい1例として、メタクリル酸メチル20～90モルとメタクリル酸0～50モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10～80モルとを共重合して得られるアクリル共重合体であって、該共重合体中に存在している水酸基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(2-イソシアネートエチルメタクリレート)を反応させて得られる樹脂である。

【0034】

従って、上記メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが共重合体中に存在している全ての水酸基に反応している必要はなく、共重合体中の2-ヒドロキシ

エチルメタクリレート単位の水酸基の少なくとも10モル%以上、好ましくは50モル%以上がメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応していればよい。上記の2-ヒドロキシエチルメタクリレートに代えて又は併用して、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基を有するモノマーも使用することができる。

【0035】

以上の如く、水酸基含有アクリル系樹脂中に存在している水酸基を利用して、分子中に多数のメタクリロイル基を導入したウレタン変性アクリル系樹脂を主成分とする樹脂組成物によって、例えば、回折格子等を形成する場合には、硬化手段として紫外線や電子線等の電離放射線が使用でき、しかも高架橋密度でありながら柔軟性及び耐熱性等に優れた回折格子等を形成することができる。

【0036】

上記のウレタン変性アクリル系樹脂は、前記共重合体を溶解可能な溶剤、例えば、トルエン、ケトン、セロソルブアセテート、ジメチルスルフォキサイド等の溶媒に溶解させ、この溶液を攪拌しながら、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下及び反応させることにより、イソシアネート基がアクリル系樹脂の水酸基と反応してウレタン結合を生じ、該ウレタン結合を介して樹脂中にメタクリロイル基を導入することができる。この際使用するメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの使用量は、アクリル系樹脂の水酸基とイソシアネート基との比率で水酸基1モル当たりイソシアネート基0.1～5モル、好ましくは0.5～3モルの範囲になる量である。尚、上記樹脂中の水酸基よりも当量以上のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用する場合には、該メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは樹脂中のカルボキシル基とも反応して $\text{-CONH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ の連結を生じることもあり得る。

【0037】

以上の例は、前記構造式において、全ての R_1 及び R_2 がメチル基であり、X

及びYがエチレン基である場合であるが、本発明は、これらに限定されず、5個の R_1 は夫々独立して水素原子又はメチル基であってもよく、更に R_2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -又は i s o -プロピル基、 n -、 i s o -又は t er t -ブチル基、置換又は未置換のフェニル基、置換又は未置換のベンジル基等が挙げられ、X及びYの具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ジエチレン基、ジプロピレン基等が挙げられる。このようにして得られるウレタン変性アクリル系樹脂は全体の分子量としては、GPCで測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量で1万～20万、更に2～4万であることがより好ましい。

【0038】

上記のような電離放射線硬化型樹脂を硬化させる際には、架橋構造、粘度の調整等を目的として、上記のモノマーとともに下記のような単官能又は多官能のモノマー、オリゴマー等を併用することができる。

【0039】

単官能モノマーとしては、例えば、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート等のモノ（メタ）アクリレート等が、2官能以上のモノマーとしては、骨格構造で分類するとポリオール（メタ）アクリレート（例えば、エポキシ変性ポリオール（メタ）アクリレート、ラクトン変性ポリオール（メタ）アクリレート等の）、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、その他ポリブタジエン系、イソシアヌール酸系、ヒダントイン系、メラミン系、リン酸系、イミド系、ホスファゼン系等の骨格を有するポリ（メタ）アクリレート等が挙げられ、紫外線、電子線硬化性である種々のモノマー、オリゴマー、ポリマーが利用できる。

【0040】

更に詳しく述べると、2官能のモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-

ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等が例示され、また、3官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、脂肪族トリ（メタ）アクリレート等が例示され、また、4官能のモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、脂肪族テトラ（メタ）アクリレート等が例示され、また、5官能以上のモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が例示され、また、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、ホスファゼン骨格を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。官能基数は特に限定されるものではないが、官能基数が3より小さいと耐熱性が低下する傾向があり、また、20を超える場合には柔軟性が低下する傾向があるため、特に官能基数が3～20のものが好ましい。

【0041】

上記の材料から構成されるホログラム形成層にレリーフ型ホログラムを形成する際には、該形成層の表面に凹凸が形成されているプレススタンパーを圧着し、凹凸を該形成層表面に形成するが、この時該形成層が該プレススタンパーより容易に剥離できるように、該形成層には予め離型剤を含有させることもできる。離型剤としては従来公知の離型剤、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形ワックス、フッ素系、リン酸エステル系の界面活性剤、シリコン等がいずれも使用可能である。特に好ましい離型剤は、変性シリコンであり、具体的には、（1）変性シリコンオイル側鎖型、（2）変性シリコンオイル両末端型、（3）変性シリコンオイル片末端型、（4）変性シリコンオイル側鎖両末端型、（5）トリメチルシロキシケイ酸を含有するメチルポリシロキサン（以下ではシリコンレジンと称する）、（6）シリコングラフトアクリル樹脂、及び（7）メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられる。

【0042】

変性シリコンオイルは、反応性シリコンオイルと非反応性シリコンオイル

ルとに分けられる。反応性シリコンオイルとしては、例えば、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル基変性、カルピノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、片末端反応性、異種官能基変性等が挙げられる。非反応性シリコンオイルとしては、例えば、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、高級脂肪酸変性、フッ素変性等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

上記シリコンオイルの中でも、ホログラム形成層中の被膜形成成分と反応性である基を有する種類の反応性シリコンオイルは、該形成層の硬化とともに該成分と反応して結合するので、後に凹凸パターンが形成された該形成層の表面にブリードアウトすることがなく、ホログラム形成層に特徴的な性能を付与することができる。特に、蒸着工程での蒸着層との密着性向上には有効である。以上のような表面レリーフ型ホログラム層の厚みは、通常、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である、

また、このような表面レリーフ型ホログラムにあっては、ホログラム層 2 とヒートシール層 3 の間に、反射層が設けられるとよい。反射層としては、光を反射する金属薄膜を用いると不透明タイプのホログラムとなり、透明な物質でホログラム層と屈折率差がある場合は透明タイプとなるがいずれも本発明に使用できる。反射層は、昇華、真空蒸着、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティング、電気メッキ等の公知の方法で形成可能である。

【 0 0 4 4 】

不透明タイプのホログラムを形成する金属薄膜としては、例えば、Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Ge, Al, Mg, Sb, Pb, Pd, Cd, Bi, Sn, Se, In, Ga, Rb 等の金属及びその酸化物、窒化物等を単独若しくは 2 種類以上組み合わせて形成される薄膜である。上記金属薄膜の中でも Al, Cr, Ni, Ag, Au 等が特に好ましく、その膜厚は $1 \sim 10,000 \text{ nm}$ 、望ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲である。

【 0 0 4 5 】

透明タイプのホログラムを形成する薄膜は、ホログラム効果を発現できる光透

過性のものであれば、いかなる材質のものも使用できる。例えば、ホログラム形成層の樹脂と屈折率の異なる透明材料がある。この場合の屈折率はホログラム形成層の樹脂の屈折率より大きくても、小さくてもよいが、屈折率の差は0.1以上が好ましく、より好ましくは0.5以上であり、1.0以上が最適である。また、上記以外では膜厚が20nm以下の金属性反射膜がある。好適に使用される透明タイプ反射層としては、酸価チタン (TiO_2)、硫化亜鉛 (ZnS)、 $\text{Cu} \cdot \text{Al}$ 複合金属酸化物等が挙げられる。

【0046】

ヒートシール層3は、上記のようにして得られるホログラム層2（ホログラム層が表面レリーフ型の場合には反射層を介して）の一方の面上に設けられ、ホログラム層2を被着体に感熱接着させる機能を有する。ヒートシール層3は、感熱接着剤からなり、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、SBS、SIS、SEBS、SEPS等の熱可塑性エラストマー、または、反応ホットメルト系樹脂を使用することができ、被着体との接着性の観点から適宜選択されるとよい。被着体としては塩ビシート、ポリスチレンシート、PETシート、上質紙等が例示されるが、これら被着体との接着性の観点からは、EVA樹脂として、例えば三井化学（株）製「V200」、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂として、例えば東洋モートン社製「AD1790-15」、DIC社製「M-720AH」、また、ポリエステル樹脂として、例えばDIC社製「A-928」、アクリル系樹脂として、例えばDIC社製「A-450」、塩酢ビ系樹脂としては例えばDIC社製「A-100Z-4」等が例示される。

【0047】

ヒートシール層3は、基材6に代表されるような仮基材上にトルエン、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解、または分散され、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により乾燥膜厚2～20μmに塗布形成し、剥離可能なヒ

ートシール形成層とした後、ホログラムが形成されたホログラム層 2 上にドライラミネートにより転写されて積層されるとよい。

【0048】

次に、バリア層 4 は、ホログラム層 2 と表面保護層 5 とを感熱接着させる共に、表面保護層からホログラム層への有機溶剤や界面活性剤等の低分子量成分の移行やホログラム層からのモノマーや有機溶剤等の低分子量成分の移行を阻止することを目的として設けるもので、水性感熱接着剤を使用して形成されるとよく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の水可溶性熱可塑性エラストマーであり、例えば中央理化工業（株）製「EC1200」、「MC3800」、大日本インキ化学工業（株）製「AP-60LM」、三井化学（株）製「V-100」、「V-200」等が例示される。

【0049】

バリア層 4 は、基材 6 に代表されるような仮基材上に、感熱性接着剤、好ましくは水性感熱性接着剤を水若しくは溶剤中に溶解、または分散させ、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により塗布し、乾燥膜厚 $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ のバリア形成層とした後、ホログラム層 2 におけるヒートシール層 3 を設けた反対面上にドライラミネートにより転写されて形成されるとよい。

【0050】

表面保護層 5 としては、バリア層 4 との接着性と基材 6 との剥離性が要求され、また、基材 6 が剥離された後は、バリア層と共にホログラム層 2 の保護層として機能する層であり、保護性の観点からポリメチルメタクリレート等のメタクリル系樹脂を主バインダーとし、ハードコート性、印字性、スリップ性等を付与するために各種添加剤を適宜含有する。バインダーとしては、その他、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコン樹脂、塩化ゴム、カゼイン等が例示され、また、添加剤としては、各種界面活性剤、ワッ

クス、金属化合物のうち1種または2種以上の混合物が添加される。

【0051】

表面保護層5は、基材6との間の剥離力が $1 \sim 100 \text{ gf/inch}$ (90° 剥離)、好ましくは $1 \sim 5 \text{ gf/inch}$ になるようにその材質等を適宜選択して形成するのが好ましい。本発明のホログラム転写箔をそのヒートシール層側から被着体に貼着した際に、多層間の剥離力、すなわち、表面保護層とバリア層との間、また、バリア層とホログラム層との間、また、ホログラム層とヒートシール層との間、ヒートシール層と被着体との間のいずれの剥離力よりも基材6と表面保護層5間の剥離力を小とするように設定される。表面保護層は有機溶剤でインキ化し基材6上に塗布等の公知の方法によって形成されるとよく、その厚みは剥離性、箔切れ性、表面保護性を考慮すると $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0052】

ヒートシール層3上に設けられる剥離性シート7としては、通常使用される剥離紙の他に、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム、もしくはポリプロピレン樹脂フィルム等をフッ素系離型剤、シリコーン系離型剤等により離型処理して得た離型性フィルムを使用してもよい。なお、剥離性シート7を形成しなくても、シート状のホログラム転写箔1を重ねたり、長い連続状のラベルを巻き取ったときに、ヒートシール層と重なり合う別のラベルの上面とは接着性を有しないが、剥離性シート7を積層した方が、ホログラム転写箔1の保管時に、そのヒートシール層面を保護することが確実に行なえるので好ましい。

【0053】

本発明のホログラム転写箔を作製するには、まず、

- ① PETフィルム／レリーフ型または体積型ホログラムを記録したホログラム層2／表面離型処理フィルムからなる第1積層フィルム、
- ② 表面保護層5／基材6からなる第2積層フィルム、
- ③ バリア層4／表面離型処理フィルムからなる第3積層フィルム、
- ④ ヒートシール層3／剥離性シート7からなる第4積層フィルムをそれぞれ別個に作製する。

【0054】

次いで、上記の第2積層フィルムの表面保護層面上に第3積層フィルムをそのバリア層側から50℃～200℃でドライラミネートし、バリア層4／表面保護層5／基材6からなる第5積層フィルムを作製する。

【0055】

次に、第1積層フィルムの一方向の表面離型処理フィルムを剥離し、ホログラム記録されたホログラム層面に、第5積層フィルムをそのバリア層面から50℃～200℃でドライラミネートし、PETフィルム／ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5／基材6の第6積層フィルムを作製する。

【0056】

さらに、第6積層フィルムのPETフィルムを剥離し、そのホログラム層面（ホログラム層がレリーフ型の場合には、ホログラム層上に積層された反射層面）に、第4積層フィルムをヒートシール層面から50℃～200℃でドライラミネートする。

【0057】

これにより、剥離性シート7／ヒートシール層3／ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5／基材6の本発明のホログラム転写箔とされるが、バリア層、ヒートシール層をいずれも転写により形成するので、ホログラムに影響を与えることなく、容易に製造することができる。

【0058】

本発明のホログラム転写箔を使用して被着体にホログラムを転写するには、剥離性シート7を剥離し、そのヒートシール層3面から被着体に50℃～200℃、好ましくは80℃～170℃で熱ラミネートし、枚葉状またはキャリアテープ状の基材6を剥離すればよい。これにより、被着体表面に、ヒートシール層3／ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5からなる貼着体を形成することができる。

【0059】

本発明のホログラム転写箔は、ヒートシール層3／ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5からなる転写層を透明とすると、下層である被着体表面を透視可能に構成することを可能できる。被着体としては、例えば、紙、合成紙、プラ

スチック、金属からなるフィルムやシート、あるいはガラス板等の透明、または不透明な材質でできたものが挙げられる。プラスチックとしては、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等である。

以下、本発明を実施例により説明する。

【 0 0 6 0 】

【実施例】

(実施例 1)

(PETフィルム／体積型ホログラム形成層／表面離型処理PETフィルムからなる第1積層フィルム)

PETフィルム {ルミラーT60 (50 μ m) 東レ (株) 製} 上に、下記組成・ポリメチルメタクリレート系樹脂 (Tg : 100℃) を基本バインダーとする体積ホログラム形成用光硬化性樹脂組成物

60 重量部

・メチルエチルケトン

25 重量部

・トルエン

15 重量部

からなる塗液を乾燥膜厚10 μ mとなるようにグラビアコートで塗工し、塗工面に表面離型処理PETフィルム (東セロ (株) 製「SP-PET」50 μ m) をラミネートした。

【 0 0 6 1 】

514 nmの波長を有するレーザー光を使用し、上記で得た第1積層フィルムの体積ホログラム層にリップマンホログラムを記録した後、80℃で5分間加熱し、さらに高圧水銀灯 (1000 mJ / cm^2) を用いて定着処理した。

【 0 0 6 2 】

(表面保護層5／基材6からなる第2積層フィルム)

基材 (PETフィルム {ルミラーT60 (50 μ m) 東レ (株) 製}) 上に、ハクリニスUVC-5W ((株) 昭和インク工業所製) を乾燥膜厚1 μ mとなるようにグラビアコーターを使用して塗布し、基材上に表面保護層を形成した。

【 0 0 6 3 】

(バリア層4／表面離型処理フィルムからなる第3積層フィルム)

表面離型処理PETフィルム（東セロ（株）製「SP-PET」50 μ m）上に、水性感熱接着剤（EC1700、中央理化工業（株）製）を乾燥膜厚2 μ mとなるようにグラビアコーターで塗工した。

【0064】

（ヒートシール層3／剥離性シート7からなる第4積層フィルム）

表面離型処理PETフィルム（東セロ（株）製「SP-PET」50 μ m）上に、水性感熱接着剤（V200、三井化学（株）製）を乾燥膜厚2 μ mとなるようにグラビアコーターを使用して塗布し、剥離シート上にヒートシール層を積層した。

【0065】

（バリア層4／表面保護層5／基材6からなる第5積層フィルム）

上記で得た第2積層フィルムの表面保護層面に、上記で得た第3積層フィルムをそのバリア層側から90℃でドライラミネートし、表面離型処理フィルムを剥離して第5積層フィルムを作製した。

【0066】

（ホログラム転写箔の作製）

ホログラム記録した第1積層フィルムから表面離型処理PETフィルムを剥離し、そのホログラム層面上に上記で得た第5積層フィルムをそのバリア層側から100℃でラミネートし、PETフィルム／体積型ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5／基材6からなる第6積層フィルムを得た。

【0067】

ついで、体積型ホログラム層に接するPETフィルムを剥離し、そのホログラム層面に、第4積層フィルムをそのヒートシール層面から90℃でラミネートした。これにより、剥離性シート7／ヒートシール層3／体積型ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5／基材6からなる本発明のホログラム転写箔を作製した。

【0068】

得られたホログラム転写箔における回折効率は85.2%、ピーク波長は513nmであった。また、ホログラム転写箔を7日間、室温で放置した後、光学特

性を再評価した結果、回折効率は 84.4%、ピーク波長は 513 nm であり、変化は見られず、また、目視でのホログラム層の変色等の意匠性の劣化も確認されなかった。

(ホログラム転写箔を使用した熱転写)

上記で作製した本発明のホログラム転写箔における剥離性シート 7 を剥離し、そのヒートシール層 3 側から、130℃、1.5 sec.、0.7 MPa の条件で、透明アクリルフィルム上にラミネートした。十分に冷却した後、基材 6 を剥離し、透明アクリルフィルム上にヒートシール層 3 / 体積型ホログラム層 2 / バリア層 4 / 表面保護層 5 を順次積層した体積ホログラム積層体を得た。

【0069】

この体積ホログラム積層体を 7 日間、室温で放置した後、光学特性を再評価した結果、回折効率は 83.9%、ピーク波長は 513 nm であり、明るさの低下や記録波長のシフトはなく、明瞭なホログラムが観察できた。

【0070】

(比較例 1)

実施例 1 同様に、体積ホログラムを記録した第 1 積層フィルム、第 2 積層フィルム、第 4 積層フィルムを用意した。

【0071】

(ホログラム転写箔の作製)

ホログラム記録した第 1 積層フィルムから表面離型処理 PET フィルムを剥離し、そのホログラム層面上に第 2 積層フィルムをその表面保護層側から 100℃ でラミネートし、PET フィルム / 体積型ホログラム層 / 表面保護層 / 基材からなる積層フィルムを得た。

【0072】

ついで、体積型ホログラム層に接する PET フィルムを剥離し、そのホログラム層面に、第 4 積層フィルムをそのヒートシール層面から 90℃ でラミネートし、これにより、剥離性シート / ヒートシール層 / 体積型ホログラム層 / 表面保護層 / 基材からなるホログラム転写箔を作製した。

【0073】

このホログラム転写箔を使用し、実施例 1 同様にして透明アクリルフィルム上に転写し、7 日間、室温で放置した後、光学特性を評価した結果、回折効率は 83.9%であったが、ピーク波長は 497 nm であり、ピーク波長がシフトした。

【0074】

(比較例 2)

実施例 1 において、バリア層 4 / 表面離型処理フィルムからなる第 3 積層フィルムに代えて、表面離型処理 PET フィルム (東セロ (株) 製「SP-PET」50 μ m) 上に、水性感熱接着剤 (V200、三井化学 (株) 製) を乾燥膜厚 2 μ m となるようにグラビアコーターで塗工して、第 3 積層フィルムとした以外は、実施例 1 同様にして、ホログラム転写箔を作製した。

【0075】

このホログラム転写箔を使用し、実施例 1 同様にして透明アクリルフィルム上に転写し、7 日間、室温で放置した後、光学特性を評価した結果、回折効率は 84.1%であったが、ピーク波長は 507 nm であり、若干、ピーク波長がシフトした。

【0076】

(実施例 2)

実施例 1 における PET フィルム / 体積型ホログラム形成層 / 表面離型処理 PET フィルムからなる第 1 積層フィルムに代えて、PET フィルム / レリーフ型ホログラム形成層 / 反射層 / 表面離型処理 PET フィルムからなる第 1 積層フィルムを下記のように作製した。

【0077】

(レリーフ型ホログラム形成材料である電離放射線硬化型ウレタン変性アクリル系樹脂の製造例)

冷却器、滴下ロート及び温度計付きの 2 リットルの四つ口フラスコに、トルエン 40 g 及びメチルエチルケトン (MEK) 40 g をアゾ系の開始剤とともに仕込み、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 22.4 g、メチルメタクリレート (MMA) 70.0 g、トルエン 20 g、及び MEK 20 g の混合

液を滴下ロートを経て、約2時間かけて滴下させながら100～110℃の温度下で8時間反応させた後、室温まで冷却した。

【0078】

これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電工社製カレンズMOI）27.8g、トルエン20g及びメチルエチルケトン20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。反応生成物のIR分析によりイソシアネート基の 2200 cm^{-1} の吸収ピークの消失を確認し反応を終了した。

【0079】

得られた樹脂溶液の固形分は41.0%、粘度は $130\text{ mPa}\cdot\text{sec}$.（30℃）、GPCで測定した標準ポリスチレン換算の分子量は35000、1分子中の平均C=C結合導入量は13.8モル%であった。

【0080】

（光硬化性樹脂組成物の調製）

- ・ 上記で製造した樹脂溶液（固形分基準） 100重量部
- ・ 離型剤（トリメチルシロキシケイ酸含有メチルポリシロキサン：信越化学工業社製KF-7312） 1重量部
- ・ 多官能モノマー（サートマー社製SR-399） 10重量部
- ・ ポリエステルアクリレート（東亜合成化学社製M-6100） 10重量部
- ・ 光増感剤（チバススペシャルティケミカルズ社製イルガキュア907） 5重量部

上記の各成分をメチルエチルケトンで希釈して組成物の固形分を20%に調整した。

【0081】

（反射型表面レリーフ型ホログラムの作製）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET；東レ社製ルミラーT60、 $25\mu\text{m}$ ）に 50 m/min .の速度で剥離層（昭和インク社製ハクリニス45-3）をグラビアコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で $1\sim 2\text{ g/m}^2$ の剥離層/PETの層構成からなるフィルムを得た。

【0082】

上記で得た光硬化性樹脂組成物を剥離層／PETの層構成からなるフィルムの剥離層上にロールコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮発させた後、乾燥膜厚で 2 g/m^2 の複製用感光性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも室温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0083】

複製装置のエンボスローラーにレーザー光を用いて作ったマスターホログラムから引続き作成したプレススタンパーを設置し、また、上記で作製した複製用感光性フィルムを給紙側に仕掛け、170℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。尚、上記のマスターホログラムに代えて、樹脂製版にマスターホログラムから複製ホログラムを作製し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。

【0084】

次いで、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させ、引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層を微細な凹凸パターン上に500Åの膜厚で蒸着して反射型のレリーフホログラムを形成し、その表面に表面離型処理PETフィルムを貼着してPET／剥離層／表面レリーフホログラム層／反射層／表面離型処理PETフィルムからなる積層フィルムを作製した。

【0085】

(ホログラム転写箔の作製)

ホログラム記録した積層フィルムから剥離層側のPETフィルムを剥離し、そのホログラム層面上に、実施例1で得た第5積層フィルムをそのバリア層側から100℃でラミネートし、表面離型処理PETフィルム／反射層／表面レリーフ型ホログラム層2／バリア層4／表面保護層5／基材6からなる積層フィルムを得た。

【0086】

ついで、その表面離型処理PETフィルムを剥離し、その反射層面に、実施例1で得たヒートシール層／剥離性シートからなる第4積層フィルムをそのヒートシール層面から100℃でラミネートした。これにより、剥離性シート7／ヒ-

トシール層 3 / 反射層 / ホログラム層 2 / バリア層 4 / 表面保護層 5 / 基材 6 からなる本発明のホログラム転写箔を作製した。

【 0 0 8 7 】

得られたホログラム転写箔を、その剥離性シートを剥離した後、塩ビ基材に 160℃、0.7MPa、0.5s にて熱転写した。表面保護層 / 基材間の剥離強度は 70gf / inch であり、基材の剥離性は良好であった。

【 0 0 8 8 】

(比較例 3)

実施例 2 のホログラム転写箔の作製において、その第 5 積層フィルムに代えて、実施例 1 で作製した表面保護層 / 基材からなる第 2 積層フィルムを積層し、表面離型処理 PET フィルム / 反射層 / 表面レリーフ型ホログラム層 / 表面保護層 / 基材からなる積層フィルムを作製した。

【 0 0 8 9 】

ついで、その表面離型処理 PET フィルムを剥離し、その反射層面に、実施例 1 で得たヒートシール層 / 剥離性シートからなる第 4 積層フィルムをそのヒートシール層面から 100℃ でラミネートした。これにより、剥離性シート / ヒートシール層 / 反射層 / 表面レリーフ型ホログラム層 / 表面保護層 / 基材からなるホログラム転写箔を作製した。

【 0 0 9 0 】

得られたホログラム転写箔を用いて、剥離性シートを剥離した後、塩ビ基材に 160℃、0.7MPa、0.5s にて熱転写した。表面保護層 / 基材間における基材の剥離強度は 130gf / inch であり、密着力が大きく、基材を剥離するにあたり、表面保護層の凝集剥離が生じた。これは、表面レリーフ型ホログラム層からの低分子量成分が表面保護層に移行したため、表面保護層 / 基材間の剥離が重くなったためと考えられる。

【 0 0 9 1 】

【発明の効果】

本発明のホログラム転写箔は、ホログラム画像等の乱れが生じることがなく、特にホログラムが表面レリーフ型である場合には基材との剥離性に優れるホロ

グラム転写箔である。

【図面の簡単な説明】

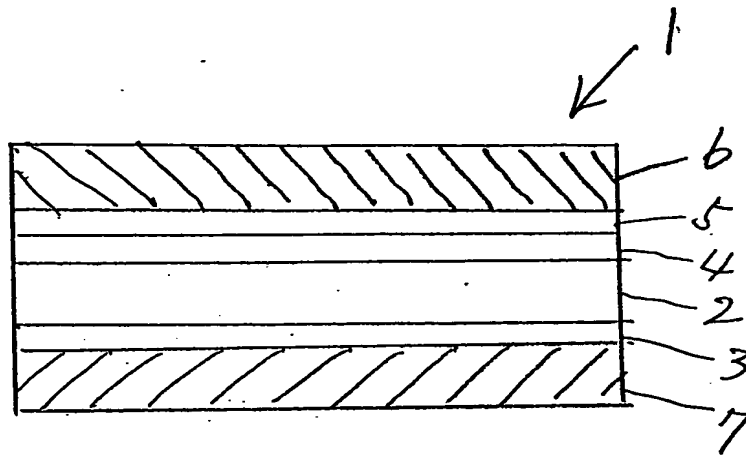
【図 1】 本発明の透明ホログラム転写箔の一例をその断面図で説明するための図である。

【符号の説明】

1 はホログラム転写箔、2 はホログラム層、3 はヒートシール層、4 はバリア層、5 は表面保護層、6 は基材、7 は剥離性シートである。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ホログラム画像等の乱れが生じることがなく、特にホログラムが表面レリーフ型である場合には基材との剥離性に優れるホログラム転写箔の提供を課題とする。

【解決手段】 本発明のホログラム転写箔は、基材上に転写層として、表面保護層、バリア層、ホログラム層、ヒートシール層が順次積層され、該ヒートシール層側から被着体に貼着された際に前記基材と表面保護層間の剥離力を他層間の剥離力に比して小とするものである。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社